

JAERI-M  
83-231

ヘリウム中の水蒸気による黒鉛材料の  
腐食速度に及ぼす水素添加の効果

1984年1月

今井 久・藤井 貴美夫・黒沢 武・野村 真三

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公開している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 山田軽印刷所

ヘリウム中の水蒸気による黒鉛材料の  
腐食速度に及ぼす水素添加の効果

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

今井 久・藤井貴美夫・黒沢 武・野村 真三

(1983年12月19日受理)

実験炉用炉心黒鉛候補材料IG-11を含む4種類の黒鉛材料について、水蒸気腐食速度に及ぼす水素の効果調べた。反応条件は温度 $800^{\circ}\text{C}$ ～ $1,000^{\circ}\text{C}$ 、ヘリウム中水蒸気濃度が0.65～1.0%、水素濃度が0～1.5%である。水蒸気による腐食速度は高純度黒鉛材料では水素を添加することで大幅に減少したが、不純物を多量に含む黒鉛材料ではその効果は小さかった。実験結果を使用して実験炉の冷却材中不純物ガス濃度条件での水蒸気腐食に及ぼす水素の効果を検討した。実用条件では水素の効果はほとんど期待できないことが明らかになった。

Effect of hydrogen on reaction of graphite with  
water vapor

Hisashi IMAI, Kimio FUJII, Takeshi KUROSAWA and Shinzo NOMURA  
Department of Fuels and Materials Research, Tokai Research Establishment  
JAERI

(Received December 19, 1983)

The effect of hydrogen on the rate of reaction with water vapor was studied for four kinds of graphites including IG-11 which is a candidate material for use in the core of the Experimental High Temperature Gas-cooled Reactor. The experiment was carried out at 800 - 1000°C in the helium flow which contained 0.65 - 1.0 % water vapor and 0 - 1.5 % hydrogen. The rate of reaction with water vapor decreased by addition of hydrogen and the effect of hydrogen was much larger for highly purified graphite than for contaminated one. Based on the experimental results, the effect of hydrogen in the reactor condition was estimated and it was shown to be negligible small at such impurity level as the coolant of the reactor.

Keywords: Graphite, Vapor, Hydrogen, HTGR, Addition, Purity  
High Temperature

## 目 次

1. まえがき	1
2. 実 験	1
2.1 黒鉛材料	1
2.2 反応ガス	2
2.3 反応条件及び実験操作	2
3. 結果と議論	2
(1) 腐食速度に及ぼす水素添加効果	2
(2) 反応速度式の検討	5
(3) $\text{CH}_2/\text{CH}_2\text{O}$ が一定で、濃度が異った場合の水素添加効果	5
4. まとめ	6
謝 辞	7
参考文献	7

## CONTENTS

1. Introduction .....	1
2. Experiments .....	1
2.1 Graphite .....	1
2.2 Reactant gas .....	2
2.3 Test conditions and procedure .....	2
3. Results and discussion .....	2
(1) Effect of hydrogen on reaction rate .....	2
(2) Study on rate equation .....	5
(3) Effect of gas concentrations on rate at the same $C_{H_2}/C_{H_2O}$ .....	5
4. Summary .....	6
Acknowledgment .....	7
References .....	7

## 1. ま え が き

多目的高温ガス実験炉には炉内構造物として400トン以上の黒鉛材料と約20トンの炭素質材料が使用される。冷却材には高純度ヘリウムが使用されるが、この中に微量の不純物ガスが混入することは避けられない。この結果正常運転時においても高温の黒鉛構造物と、冷却材中の腐食性不純物ガスとの間で反応が起り、黒鉛構造物の機械的強度や熱伝導度の低下、或は肉減り等構造物として好ましくない現象が進行する。

実験炉の冷却材中に含まれると想定されている不純物ガス7種類をTable 1に示す。<sup>(1)</sup>ここに示されている7種類のガスで正常運転時でも腐食上問題となるものは $H_2O$ と $CO_2$ である。以上の様な理由から原研における黒鉛材料の腐食試験は $H_2O$ や $CO_2$ と、一次冷却系配管の破断事故を想定して空気を対象ガスとして進めており、その第一段階としてこれら個々のガスがヘリウム中に存在する場合の腐食挙動を明らかにしてきた。得られたデータは黒鉛材料の腐食挙動を評価する上で原点をなす不可欠なものではあるが、炉内の腐食では共存するガスの影響を考慮しなければならないことは述べるまでもない。例えば $H_2O$ による腐食反応の抑制剤となることがわかっている $H_2$ は、実験炉の冷却材中には2.0~2.5 ppmの濃度で存在し、その濃度は $H_2O$ 濃度の4~10倍になるものと想定されている。このため原研における腐食試験は、第二段階として $H_2O$ や $CO_2$ 等主要な腐食性ガスによる腐食について、反応抑制ガスが共存する雰囲気での腐食試験を進め、さらに最終段階として実機近似ヘリウムによる腐食実証試験へと発展させる計画になっている。

この研究は上記の第二段階に属するもので、炉心用候補黒鉛材料を中心として実施した $H_2O$ と $H_2$ が共存するヘリウム中での腐食試験結果である。実験は800~1,000°Cの反応温度領域で1%以下の水蒸気濃度、1%前後の水素濃度下で行い、腐食速度の $H_2/H_2O$ 濃度比による変化やその反応温度による相違、また水素添加効果の黒鉛銘柄の相違による違い等を調べた。そして $H_2O-H_2$ 系で提示されている二種類の炭素ガス化反応速度式について実験データとの適合性を検討したほか、実験炉の不純物ガス濃度条件における水素の共存効果を推定した。

## 2. 実 験

### 2.1 黒鉛材料

使用した黒鉛材料は実験炉の炉心用黒鉛候補材料IG-11、同じくバックアップ材料H 451、及びIG-11と類似した焼特性をもつ7477 PT、その7477 PTを精製する前段階の材料7477の4種類である。これら4材料の諸特性は7477の灰分量を除いて相互に類似している。各材料の諸特性値をTable 2に示した。供試材料はすべて等方性に近いものであるが、試験片は直径11 mm、長さ50 mmのものを、試験片の長さ方向が素材ブロック内の黒鉛結晶子のa軸方向

とより一致する方向から切出した。加工した試験片は特級の四塩化炭素中で超音波洗浄した後、空气中 120°C で 48 時間以上乾燥させてからデシケータ中に保存し、順次反応に使用した。

## 2.2 反応ガス

水蒸気を含むヘリウムは、市販の 6 ナイン級高純度ヘリウムを定温に保持した蒸溜水中をくぐらせて加湿調整した。実験に用いた水蒸気濃度は 0.65 及び 1.0 % であるが、水蒸気濃度は蒸溜水温度を調節することによって加減した。水素は 6 ナイン級の高純度ガスの流量を調節して一定流量のヘリウムと混合し、所定濃度の混合ガスを得た。水素の濃度は 0.50, 0.77, 1.0, 1.5 % である。

## 2.3 反応条件及び実験操作

使用した反応装置の系統図を Fig. 1 に示す。装置はヘリウム供給ポンペ、ガス流量調節計、水蒸気添加部、水素添加混合部、反应用電気炉、ガス放出部、分析装置から成り、各部はバイレックスガラス管で連結されている。試験片は電気炉中に装荷された後、反応に先立って真空中 1,000°C で 15 時間以上加熱し、吸着されているガスを除去した。その後で電気炉を所定の反応温度にし、水蒸気のみを含むヘリウムを電気炉内へ導入して反応を開始した。反応条件は反応温度が 800°C ~ 1,000°C、全ガス圧力が 1 気圧、ガス流量は 650 ml/min で試験片表面でのガス線速度は 31 mm/sec である。なお反应用電気炉の実験中における温度変動は ± 2°C 以下であった。水素は水蒸気のみによる腐食速度が定常状態に到達したことを生成ガスの分析で判断した時点で添加した。反応生成ガス CO 及び CO<sub>2</sub> をガスクロマトグラフで分析し、それらのピーク高さの変化から水素添加に基づく黒鉛のガス化速度の変化を求めた。

## 3. 結果と議論

### (1) 腐食速度に及ぼす水素添加効果

黒鉛材料の水蒸気による反応生成物は IG-11, H 451, 7477 PT では H<sub>2</sub> と CO であったが、7477 ではこれら 2 種類のガス以外に CO<sub>2</sub> の生成がみられた。7477 の様に不純物を多量に含む材料では、不純物原子が結晶の炭素格子点位置を占めることにより、結晶六角網平面内の電子配置にひずみが生じ、端面の炭素原子はガスを吸着しやすくなるといわれている。<sup>(2)</sup> 7477 の場合、



の反応以外に不純物の影響によって次に示す様な表面酸化物生成反応と固気相反応が起り、CO<sub>2</sub> を生成したものと考えられる。





こゝでC(O)は炭素原子とそれにトラップされた酸素原子を示す。また反応生成物はH<sub>2</sub>を添加しても添加前と変らなかった。H<sub>2</sub>は実験温度範囲では黒鉛と反応してCH<sub>4</sub>を生成することが知られているが、<sup>(3)</sup>H<sub>2</sub>による黒鉛のガス化速度はH<sub>2</sub>Oのそれと比較して10<sup>-3</sup>~10<sup>-5</sup>の大きさであるため、<sup>(3,4)</sup>当実験で使用したガスクロマトグラフの分析感度では生成したCH<sub>4</sub>を検出できなかったものと考えられる。したがって水素による腐食はあったとしても全体の腐食速度に影響を与えることはない。

4 銘柄すべてにおいてH<sub>2</sub>添加はH<sub>2</sub>Oによる腐食速度を減少させ、その効果はH<sub>2</sub>濃度の増加とともに増大した。そして反応温度が下降するにつれて同一H<sub>2</sub>濃度での効果は大きくなった。4 銘柄の中でIG-11, H 451, 7477 PTは類似した水素添加効果や反応挙動を示したのに対し、7477はひとつだけ異った効果や挙動を示した。Fig. 2~9にH 451と7477の水蒸気腐食速度に及ぼす水素添加効果を示す。図はH<sub>2</sub>O濃度を0.65%に固定し、H<sub>2</sub>濃度を0.5, 1.0, 1.5%と増加させていった場合の800°, 860°, 920°, 1,000°Cの腐食速度変化である。H 451の場合、すべての反応温度において腐食速度はH<sub>2</sub>の添加と同時に減少し始め、やがて定常状態となった。そして先にも述べた様にこの挙動はIG-11や7477 PTでもほぼ同じであった。一方7477ではH<sub>2</sub>添加と同時に腐食速度は一旦大幅に増加してから時間の経過とともに減少し、やがてH<sub>2</sub>添加前や増量前より低い水準に落ち着くのが一般的挙動であり、その水素添加効果も他の銘柄より小さかった。しかし920°C以上の反応ではH<sub>2</sub>添加直後の増加が観察されず、H 451型の反応挙動を示す場合もあった。水素添加効果を反応生成物の面から見たものをFig. 10に示す。Fig. 10には860°CにおけるIG-11と7477の結果を対比して示した。くり返すがIG-11, H 451, 7477 PTは反応生成物の生成挙動も類似している。図左側に見られる様にIG-11では唯一の炭素を含む生成物であるCOがH<sub>2</sub>添加とともに減少するのに対し、7477ではCO<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>添加と同時に減少するものの、COは逆に増加して後減少するという挙動を示した。しかし7477でも主な反応生成物はCOであるため、腐食速度はCOの挙動に類似したものになる。7477で見られるH<sub>2</sub>添加直後のCOの増加は先にも述べた表面酸化物に起因することが考えられる。H<sub>2</sub>Oとの相互作用の結果黒鉛表面に生成した表面酸化物C(O)はH<sub>2</sub>の添加によって



の過程でCOを生成することが可能である。こゝでC(H<sub>2</sub>)は表面炭素原子とそこにトラップされた水素を示す。この様にして生成するCOの生成速度が、(1)式の反応で生成する本来のCO生成速度の減少より大きいため、H<sub>2</sub>添加直後のCO濃度は全体として増加するものと考えられる。ここで(1)式によるCO生成速度が減少するのはH<sub>2</sub>添加効果のためである。しかしやがて時間の経過とともに表面酸化物C(O)のC(H<sub>2</sub>)への移行が進み、(4)式の平衡はH<sub>2</sub>分圧に見合った状態に近づいてOの放出速度が減り、その結果COの生成速度も減少していくものと考えられる。7477の920°C以上の反応でH<sub>2</sub>添加直後に腐食速度の増加がみられない場合があるのは、H<sub>2</sub>添加によるCOの増加がなかったためである。この原因としては高温では吸着が起りにくく

てC(O)の生成が少ないこと、また(4)式の平衡が速やかに進むためとも考えられるが、COが増加する場合もあって明確な説明はできない。7477ではH<sub>2</sub>濃度を増やした場合、再び腐食速度が増加して減少するのが一般的であるが、この増加もCOの生成が増加するためである。水素濃度を増加させた場合、その濃度増加に対応して(3)式の平衡が右側へ移動してさらにOを放出しCOを生成するためであろう。

H<sub>2</sub>O濃度0.65%でH<sub>2</sub>を0.5, 1.0, 1.5%と増加させていった場合の1,000°Cにおける各銘柄の腐食速度の相対変化 $R_{(H_2O+H_2)}/R_{(H_2O)}$ をFig. 11に示す。ここで $R_{(H_2O+H_2)}$ はH<sub>2</sub>OとH<sub>2</sub>が共存した時の腐食速度、 $R_{(H_2O)}$ はH<sub>2</sub>Oのみの場合の腐食速度である。4銘柄の中で7477のみが低いH<sub>2</sub>添加効果を示していることがわかる。IG-11, H451, 7477 PTではH<sub>2</sub>を1.5%添加した場合、これらの腐食速度はH<sub>2</sub>Oだけの時の1/5まで減少したが、7477では1/2にも減少していない。Fig. 12に7477 PTと7477の腐食速度に対するH<sub>2</sub>添加効果を示す。H<sub>2</sub>添加効果はいづれの温度においても7477 PTの方が大きい。7477 PTと7477で異なる特性は含有不純物量のみといっても良いから、両者のH<sub>2</sub>添加効果の相違は材料中に含まれる不純物からもたされたものと考えることができる。

黒鉛材料のガスによる腐食反応ではガスの種類に依らず、低温から高温に向って化学反応律速、細孔内拡散律速及び境界膜内拡散律速の3反応機構が現れる。<sup>(4)</sup>この様に温度で反応律速機構が変るのは、腐食反応が反応ガスの黒鉛表面への接近、反応、生成ガスの離脱という素過程を持つほか、黒鉛材料が多孔質の材料であるためである。反応律速段階は黒鉛表面に対する反応ガスの供給速度と反応による消費速度の兼ね合いで決まるので、同種の反応でもその温度範囲は黒鉛材料によって異なるし、試験片の形状でも変る。例えば7477の様に含有不純物が多くてその触媒作用のために個々の粒子の化学的活性が高い材料では、7477 PTに比べてより低い温度で高温型の反応が現れる。高温型の反応では、次に示す様に反応速度式の中にガスの拡散の項が含まれる。<sup>(4)</sup>

$$R = C \sqrt{K_v \cdot D_{eff}} \quad (6)$$

ここでCは反応ガスの濃度、K<sub>v</sub>は黒鉛の単位体積当りの反応速度定数、D<sub>eff</sub>は反応ガスの黒鉛材料中の有効拡散係数である。一方、低温型の場合には本実験の様に低濃度の場合、反応速度RはK<sub>v</sub>に反応ガスの濃度Cを乗じたものに等しい。H<sub>2</sub>の添加はH<sub>2</sub>Oの反応のK<sub>v</sub>を低くするわけであるが、高温型の反応では(7)式からわかるように低温型の反応よりRに対するK<sub>v</sub>の寄与は小さい。7477では同じ反応温度でも反応律速機構が高温型になっているため、H<sub>2</sub>の添加効果が他の材料より小さいものと考えられる。また、黒鉛中の含有不純物は還元状態でのみ触媒作用を発揮し、反応速度を増加させることが知られている。<sup>(2)</sup>7477の場合、添加H<sub>2</sub>は多量に含有されている不純物を還元状態に保ち、その結果として不純物の触媒効果が保持されて腐食速度を逆に加速する一面のあることも考えられる。

H<sub>2</sub>添加効果が反応温度の下降とともに大きくなるのは、7477に関するH<sub>2</sub>添加効果の所で述べた様に、低温の反応程黒鉛の化学反応性そのものに支配される結果と考えられる。各銘柄のH<sub>2</sub>O濃度0.65%、H<sub>2</sub>濃度0.5, 1.0, 1.5%における各反応温度での相対速度を一括してTable 3~6に示した。IG-11, H451, 7477 PT等では800°C, 0.65% H<sub>2</sub>O, 1.5% H<sub>2</sub>の場合、

H<sub>2</sub>Oのみの時のわづか2~3%にまで腐食速度が減少する。

## (2) 反応速度式の検討

H<sub>2</sub>Oと黒鉛との反応では化学反応律速領域で次に示すLangmuir-Hinshelwood型の反応速度式が成立することが知られている。<sup>(4, 6)</sup>

$$R = \frac{k_1 C_{H_2O}}{1 + k_2 C_{H_2}^n + k_3 C_{H_2O}} \quad (7)$$

こゝで $k_1 \sim k_3$ は化学反応過程の個々の素過程の速度定数、 $C_{H_2O}$ と $C_{H_2}$ はそれぞれH<sub>2</sub>OとH<sub>2</sub>の濃度、 $n$ は定数である。(8)式はH<sub>2</sub>Oのみの反応を流れの中で行う場合、 $C_{H_2}$ を0と置けば、 $C_{H_2O}$ が低い時は前述の様に $R = CK_v$ と表わせる。 $n$ の値としてはこれまでに1と1/2が報告されているが、どちらがより実験結果と適合するか検討してみた。

(7)式は次の様に書き換えることができる。

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{k_1 C_{H_2O}} + \frac{k_2 C_{H_2}^n}{k_1 C_{H_2O}} + \frac{k_3}{k_1} \quad (8)$$

$C_{H_2O}$ 一定という条件では第1項は定数であり、また第3項も定数であるから、 $1/R$ と $C_{H_2}^n/C_{H_2O}$ の関係は $k_2/k_1$ を比例定数とした比例関係にある。したがって $1/R$ と $n=1$ の $C_{H_2}/C_{H_2O}$ の関係及び $1/R$ と $n=1/2$ の $C_{H_2}^{1/2}/C_{H_2O}$ の関係をプロットして、より直線関係を示す方が実験結果を良く表わす速度式といえる。IG-11の860°Cでのデータを使用し、2つの場合を作図した結果をFig. 13と14に示した。 $n$ が1の場合は多少屈折した関係になり、1/2の場合は $C_{H_2}^{1/2}/C_{H_2O}$ を横軸として右上りの傾向となった。こゝでどちらの場合がより直線に近い関係を判定するため、それぞれの場合の相関係数を求めてみた。相関係数はいずれの場合もきわめて1.0に近く、 $n=1$ の場合が0.99、 $n=1/2$ の場合が0.97と求められた。したがって $n=1$ の場合も、 $n=1/2$ の場合も大きな差はないが、どちらかといえば $n=1$ とした式を使用する方がよいという結果が得られた。

## (3) $C_{H_2}/C_{H_2O}$ が一定で、濃度が異なった場合の水素添加効果

$C_{H_2}/C_{H_2O}$ は一定であるが、 $C_{H_2}$ 、 $C_{H_2O}$ を変えた場合のH<sub>2</sub>添加効果を調べた。試料にはIG-11を使用し、860°と920°Cで、 $C_{H_2}/C_{H_2O}$ が0.77と同じであるが、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>とも濃度が異なる2つの場合についてH<sub>2</sub>添加効果を比較した。1つはH<sub>2</sub>Oが0.65%でH<sub>2</sub>が0.5%、もう1つはH<sub>2</sub>Oが1.0%でH<sub>2</sub>が0.77%である。得られた結果をTable 7に示した。860°CでH<sub>2</sub>Oが0.65%、H<sub>2</sub>が0.5%の場合、 $R_{(H_2O+H_2)}/R_{(H_2O)}$ は0.19であるが、H<sub>2</sub>Oが1.0%、H<sub>2</sub>0.77%ではそれが0.17とわづかに減少した。また920°Cでも同じく0.22が0.18へと減少し、ガス濃度が高くなると、 $C_{H_2}/C_{H_2O}$ は同じでもH<sub>2</sub>添加効果は増加することがわかった。

現実問題としては、こゝで得られたH<sub>2</sub>添加効果の実験炉の冷却材中の様にH<sub>2</sub>OやH<sub>2</sub>がvpmの濃度で存在する場合にはどの様になるであろうかということがある。上の実験結果から推定

すれば濃度が低くなれば  $H_2$  の共存効果は小さくなるといえる。そこでこの問題について得られたデータを使用して検討を試みた。

検討に当ってはガスの濃度が変化しても反応機構は変らないと仮定した。反応速度式(7)の中の  $n$  を 1 とすると、

$$R(H_2O+H_2) = \frac{K_1 C_{H_2O}}{1 + K_2 C_{H_2} + K_3 C_{H_2O}} \quad (9)$$

一方、 $H_2$  を添加しない場合、この実験が流れの中で行なわれていて  $H_2O$  の反応による  $H_2$  の生成濃度は微量であることから  $C_{H_2}$  を 0 とおいて、

$$R(H_2O) = \frac{K_1 C_{H_2O}}{1 + K_3 C_{H_2O}} \quad (10)$$

したがって相対速度は(9)÷(10)で

$$\frac{R(H_2O+H_2)}{R(H_2O)} = \frac{1 + K_3 C_{H_2O}}{1 + K_2 C_{H_2} + K_3 C_{H_2O}} \quad (11)$$

(11)式は  $K_2$  と  $K_3$  がわかれば、あらゆる濃度における相対速度が計算できる。しかしこの実験では  $K_2$  と  $K_3$  は求められていないので、他の実験で求められている  $K_3$  値と、実験で定めた  $R(H_2O+H_2)/R(H_2O)$  値を用いて  $K_2$  の値を決めることにする。以前行った実験で黒鉛鉈柄は異なるが IE 1-24 黒鉛材料の  $K_3$  は  $1,000^\circ C$  の場合約 1 であった。<sup>(6)</sup> 一方、この実験で 7477 を除く材料の  $1,000^\circ C$ 、 $C_{H_2O}$  0.65%、 $C_{H_2}$  1.5% における  $R(H_2O+H_2)/R(H_2O)$  は 0.2 であるから、これらの値を(11)式に入れると、 $K_2$  の値として 4 が求まる。したがって(11)式は次の様に書き換えられる。

$$\frac{R(H_2O+H_2)}{R(H_2O)} = \frac{1 + C_{H_2O}}{1 + 4C_{H_2} + C_{H_2O}} \quad (12)$$

(12)式を用いて  $C_{H_2}/C_{H_2O}$  が 2.31 (実験では  $H_2O$  0.65%、 $H_2$  1.5% の場合) である場合の様々な  $H_2O$  濃度における  $H_2$  添加効果を Fig. 15 に示した。図から  $H_2O$  が 1 vpm 即ち  $10^{-4}$ % で、 $H_2$  が 2.31 vpm 存在する時の相対速度は 0.999 であり、この様な低濃度領域では  $H_2$  の効果はほとんど期待できないことがわかる。したがって実験炉の冷却材中の腐食では共存する  $H_2$  が  $H_2O$  腐食反応を抑制することは考えられない。

#### 4. ま と め

黒鉛材料の水蒸気腐食に及ぼす水素添加効果について次の様な結論を得た。反応温度は  $800^\circ \sim 1,000^\circ C$ 、ヘリウム中の両ガス濃度はともに 1.0% 前後である。

(1) 水素は水蒸気腐食速度を減少させ、その減少率は水蒸気に対する水素の割合が大きい程大

きく、また反応温度が低い程大きい。

- (2) 不純物を多く含む、腐食速度の大きな黒鉛銘柄に対する水素の反応抑制効果は小さい。  
 (3) 反応速度式

$$R = \frac{K_1 C_{H_2O}}{1 + K_2 C_{H_2}^n + C_{H_2O}}$$

のnには1が良い。

- (4)  $C_{H_2}/C_{H_2O}$ を変えないで両ガスの濃度を増加させると水素の反応抑制効果は増大する。  
 (5) 1,000°Cの実験炉冷却材中不純物濃度条件では、水素の水蒸気反応抑制効果は期待できない。

## 謝 辞

色々とお励みを頂戴致しました岩本燃料工学部長に御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- (1) 宮本喜晟 (原研, 動力炉開発・安全性管理部) 私信  
 (2) P. L. Walker, Jr., M. Shelef, and R. A. Anderson, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4, 287 (1968)  
 (3) H. Imai, S. Nomura and Y. Sasaki, 13, 333 (1975)  
 (4) P. L. Walker, Jr., Frank Rusinko, Jr., and L. G. Austin, Advances in Catalysis, Vol. 11, 133 (1959)  
 (5) R. C. Giberson and J. P. Walker, Carbon, 3, 521 (1966)  
 (6) H. Imai, S. Nomura, T. Kurosawa, K. Fujii and Y. Sasaki, JAERI-M9153  
 (1980)

Table 1 Impurity in coolant of VHTR

不純物	許容濃度 (vpm)	運転目標値 (vpm)
H <sub>2</sub> O	0.65以下	0.2
H <sub>2</sub>	2.5 以下	2.0
CO <sub>2</sub>	0.45 ~ 0.8	0.1
CO	2.5 以下	2.0
CH <sub>4</sub>	2.4 以下	0.2
N <sub>2</sub>	-	0.2
O <sub>2</sub>	-	~0

Table 2 Characteristics of graphites

銘柄	成型法	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>0</sub> (Å)	BAF	灰分 (ppm)
IG-11	Isostatic press	1.76	0.44	6.731	1.08	<100
H 451	Extrusion	1.74	0.77	6.731	1.12	170
7477	Mold	1.75	0.38	6.734	1.04	1000*
7477 PT	Mold	1.74	0.39	6.733	1:00	5*

\* カタログ値

Table 3  $R_{(H_2O+H_2)}/R_{(H_2O)}$  of IG-11 graphite

H <sub>2</sub> O (%)	Temp (°C)		800	860	920	1000
	H <sub>2</sub> (%)	C <sub>H<sub>2</sub></sub> /C <sub>H<sub>2</sub>O</sub>				
0.65	0	-	1.00	1.00	1.00	1.00
	0.50	0.77	0.10	0.19	0.22	0.36
	1.00	1.54	0.06	0.13	0.14	0.25
	1.50	2.31	0.02	0.07	0.08	0.20

Table 4  $R(\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2)/R(\text{H}_2\text{O})$  of H451 graphite

H <sub>2</sub> O (%)	Temp (°C)		800	860	920	1000
	H <sub>2</sub> (%)	C <sub>H<sub>2</sub></sub> /C <sub>H<sub>2</sub>O</sub>				
0.65	0	-	1.00	1.00	1.00	1.00
	0.50	0.77	0.08	0.12	0.23	0.39
	1.00	1.54	0.04	0.07	0.14	0.24
	1.50	2.31	0.03	0.05	0.09	0.20

Table 5  $R(\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2)/R(\text{H}_2\text{O})$  of 7477 PT graphite

H <sub>2</sub> O (%)	Temp (°C)		800	860	920	1000
	H <sub>2</sub> (%)	C <sub>H<sub>2</sub></sub> /C <sub>H<sub>2</sub>O</sub>				
0.65	0	-	1.00	1.00	1.00	1.00
	0.50	0.77	0.07	0.13	0.19	0.32
	1.00	1.54	0.04	0.05	0.11	0.24
	1.50	2.31	0.02	0.04	0.07	0.20

Table 6  $R(\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2)/R(\text{H}_2\text{O})$  of 7477 graphite

H <sub>2</sub> O (%)	Temp (°C)		800	860	920	1000
	H <sub>2</sub> (%)	C <sub>H<sub>2</sub></sub> /C <sub>H<sub>2</sub>O</sub>				
0.65	0	-	1.00	1.00	1.00	1.00
	0.50	0.77	0.36	0.42	0.50	0.85
	1.00	1.54	0.24	0.22	0.25	0.72
	1.50	2.31	0.19	0.18	0.21	0.32

Table 7 Effect of gas concentrations on rate of IG-11 graphite at the same C<sub>H<sub>2</sub></sub>/C<sub>H<sub>2</sub>O</sub>

H <sub>2</sub> O (%)	Temp (°C)		860°C	920°C
	H <sub>2</sub> (%)	C <sub>H<sub>2</sub></sub> /C <sub>H<sub>2</sub>O</sub>		
0.65	0.50	0.77	0.19	0.22
1.00	0.77	0.77	0.17	0.18

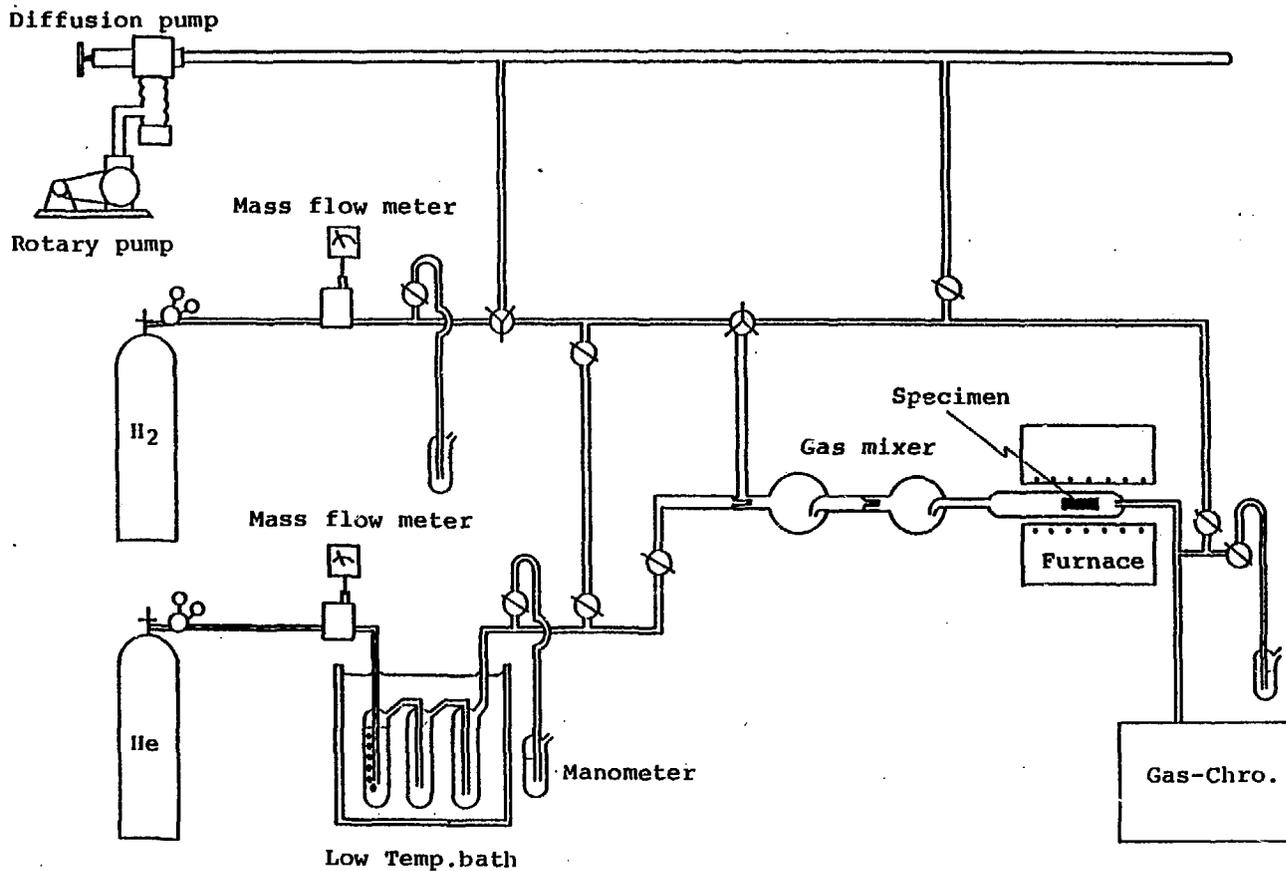


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus used in this study.

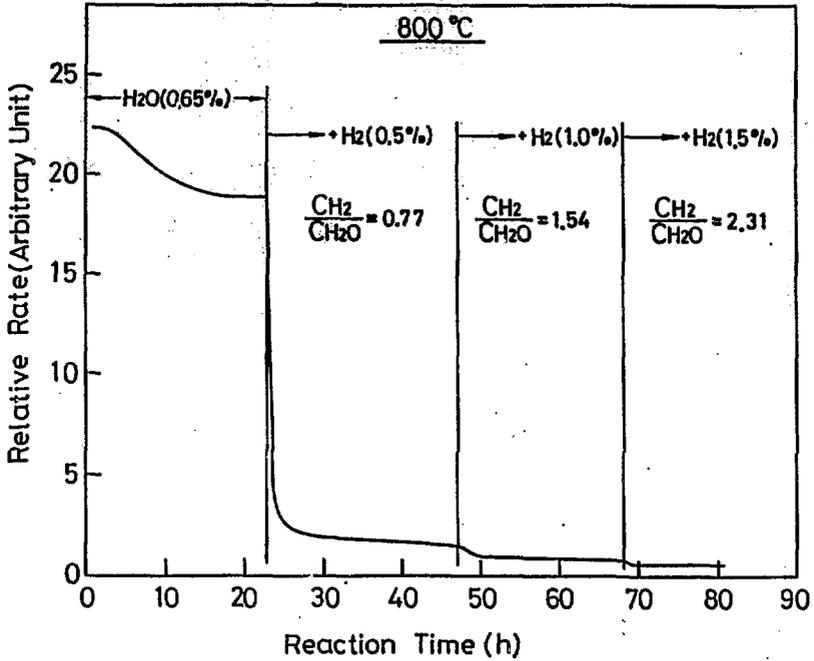


Fig. 2 Change of reaction rate with water vapor by addition of hydrogen. (Graphite:H451, Temp.:800°C)

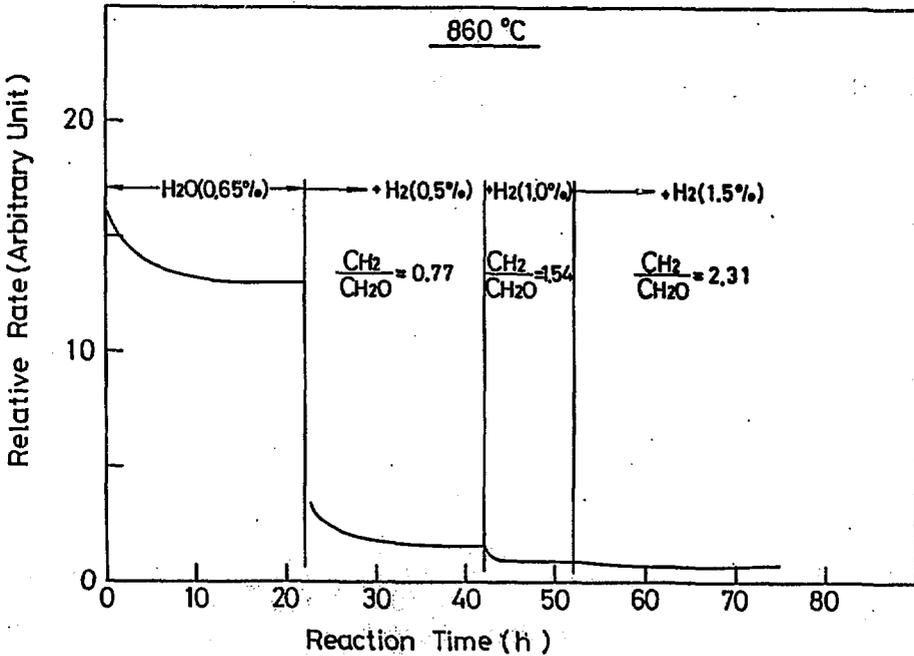


Fig. 3 Change of reaction rate with water vapor by addition of hydrogen. (Graphite:H451, Temp.:860°C)

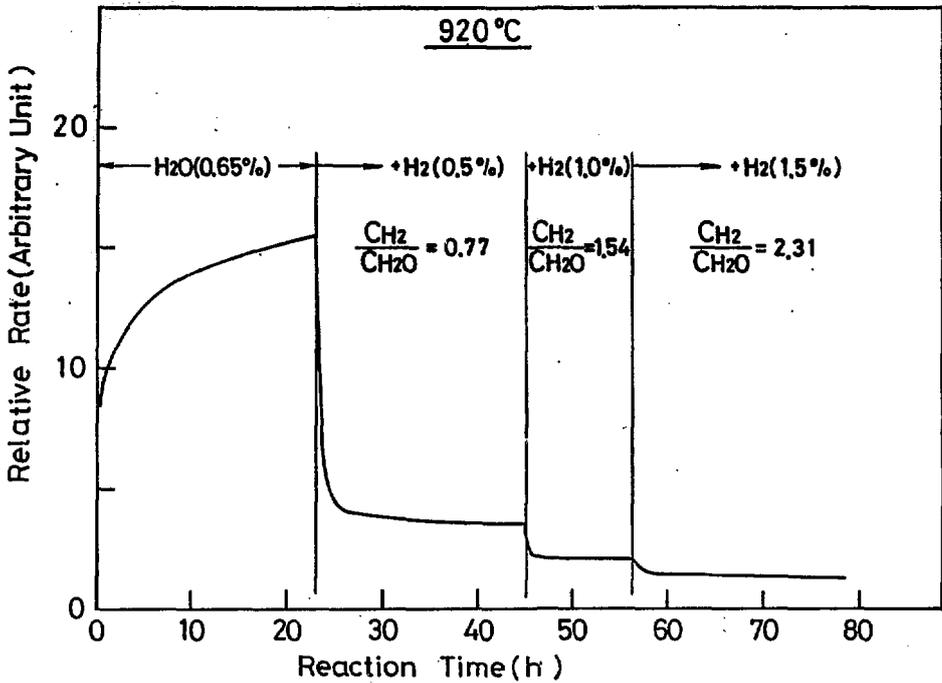


Fig. 4 Change of reaction rate with water vapor by addition of hydrogen. (Graphite:H451, Temp.:920°C)

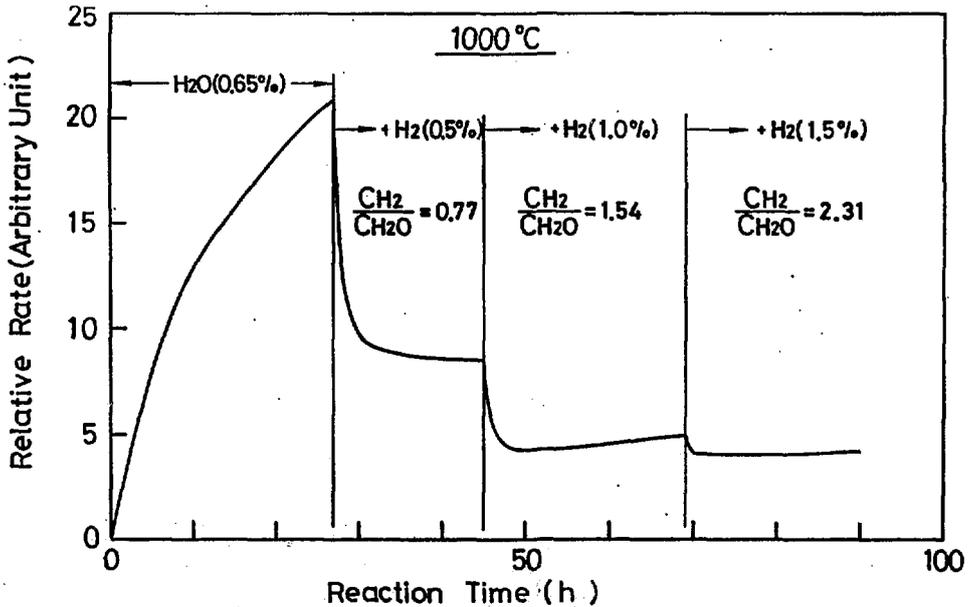


Fig. 5 Change of reaction rate with water vapor by addition of hydrogen. (Graphite:H451, Temp.:1000°C)

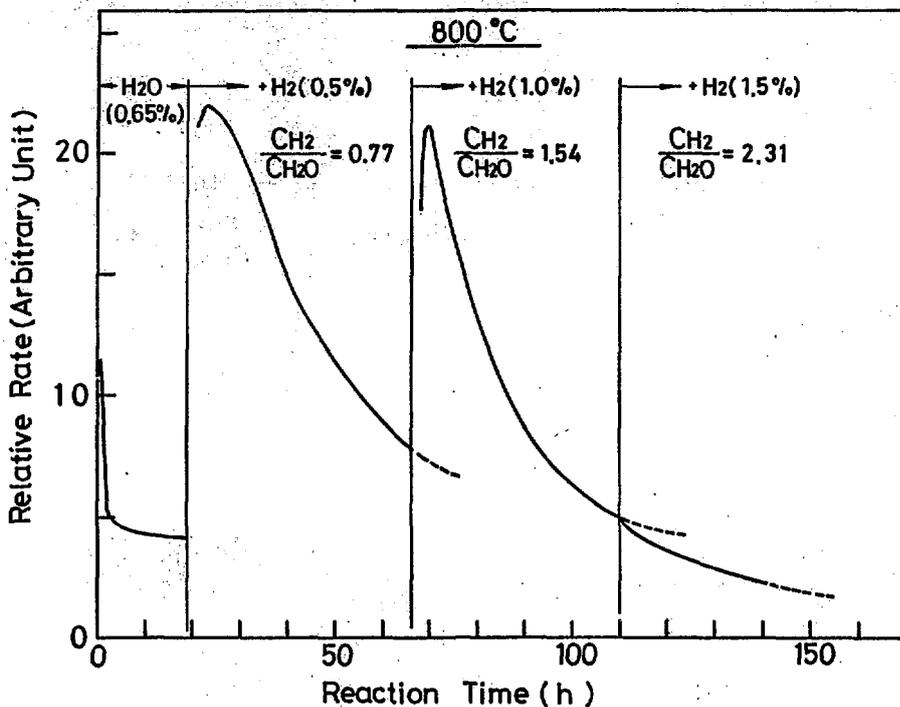


Fig. 6 Change of reaction rate with water vapor by addition of hydrogen. (Graphite:7477, Temp.:800°C)

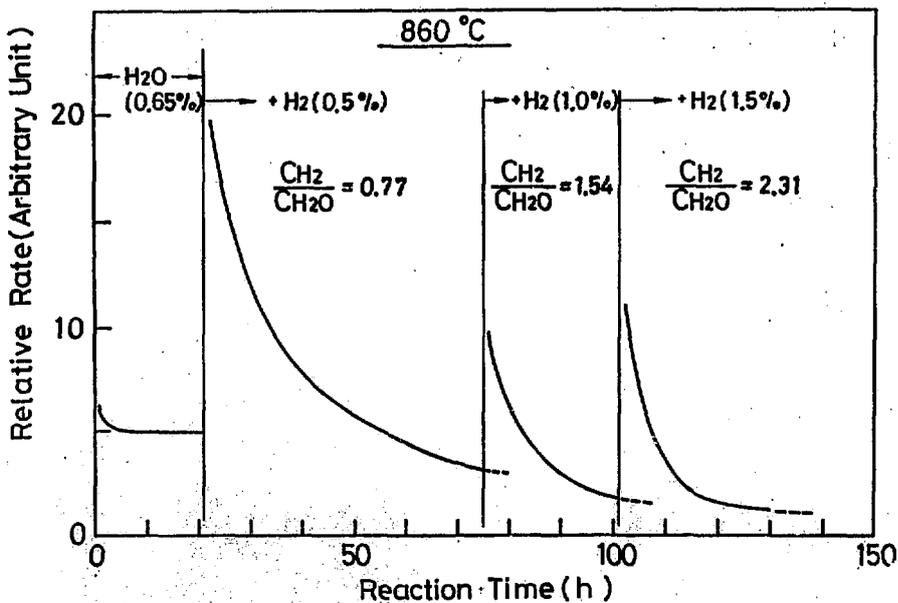


Fig. 7 Change of reaction rate with water vapor by addition of hydrogen. (Graphite:7477, Temp.:860°C)

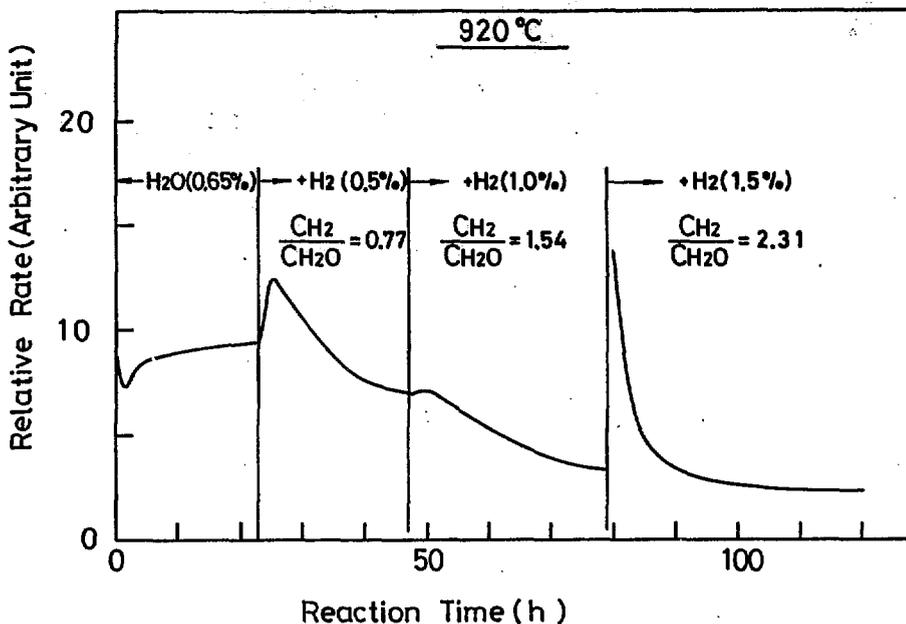


Fig. 8 Change of reaction rate with water vapor by addition of hydrogen. (Graphite:7477, Temp.:920°C)

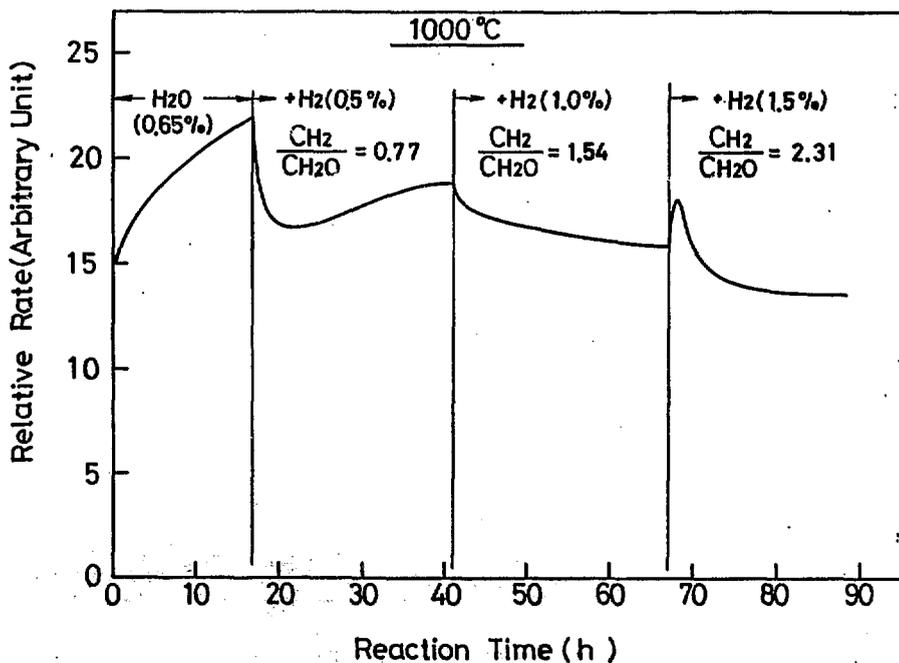


Fig. 9 Change of reaction rate with water vapor by addition of hydrogen. (Graphite:7477, Temp.:1000°C)

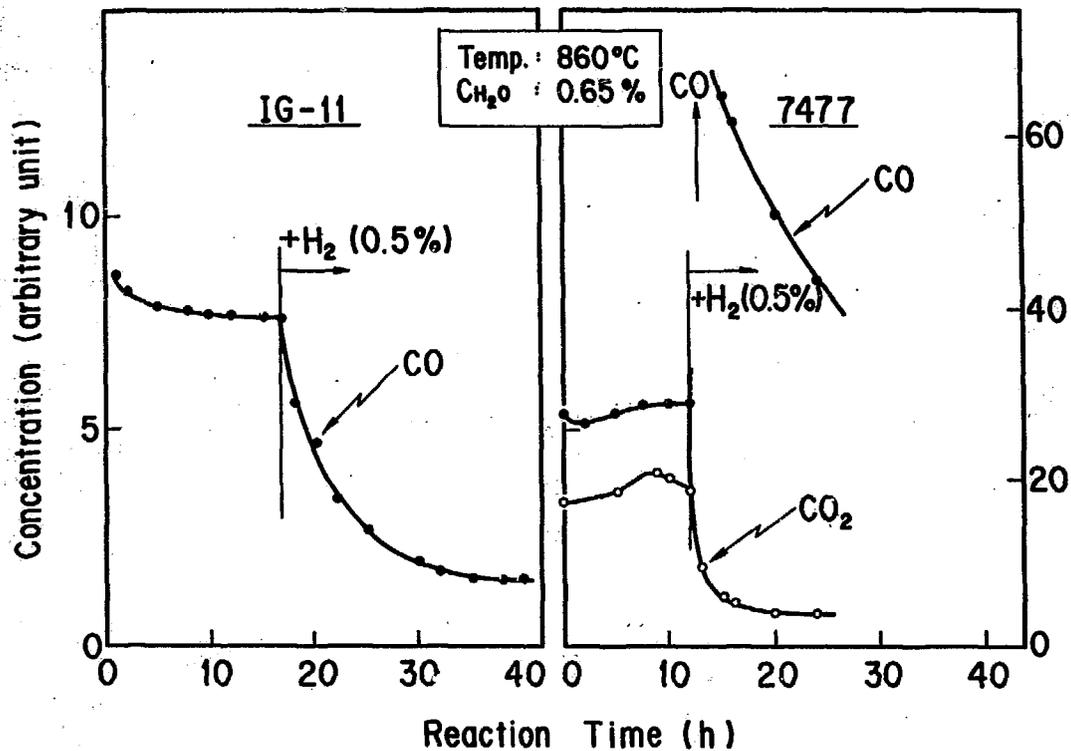


Fig. 10 Behaviors of reaction product by addition of hydrogen.  
(Graphites: IG-11 and 7477, Temp.:860°C)

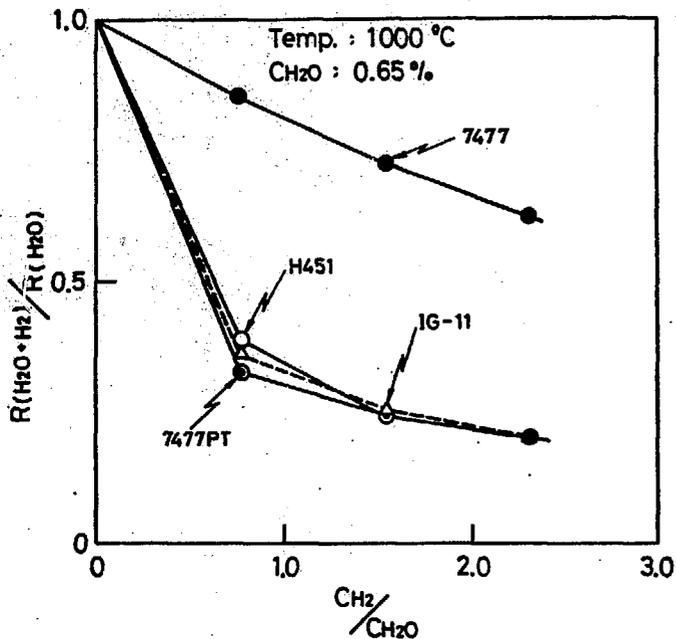


Fig. 11  $R(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2) / R(\text{H}_2\text{O})$  for four kinds of graphites as a function of  $\text{C}_{\text{H}_2} / \text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$  at 1000°C.

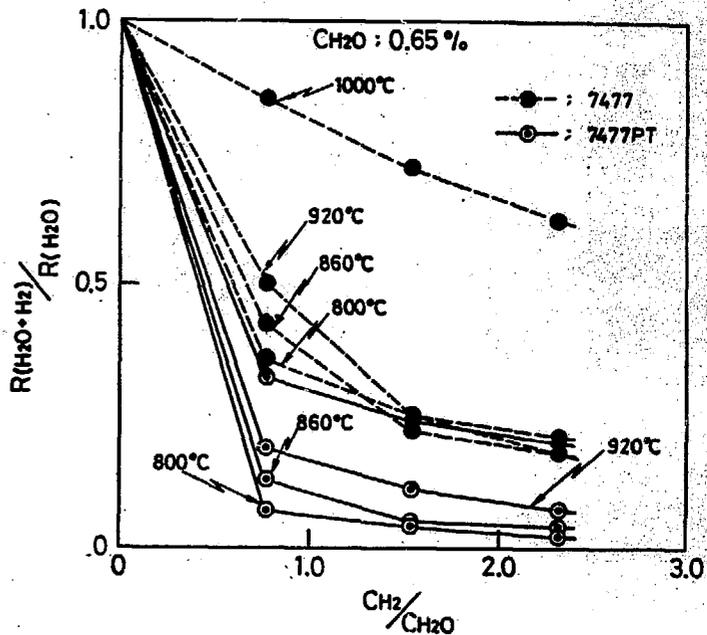


Fig. 12  $R(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2) / R(\text{H}_2\text{O})$  for 7477 and 7477PT graphites as a function of  $\text{C}_{\text{H}_2} / \text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$  at each reaction temperature.

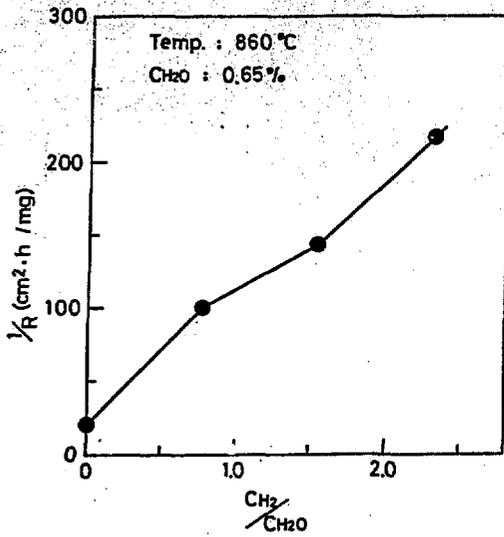


Fig. 13 Relationship between reciprocal rate and  $C_{H_2}/C_{H_2O}$ .  
(Graphite : IG-11, Temp. : 860 °C,  $C_{H_2O}$  : 0.65 %)

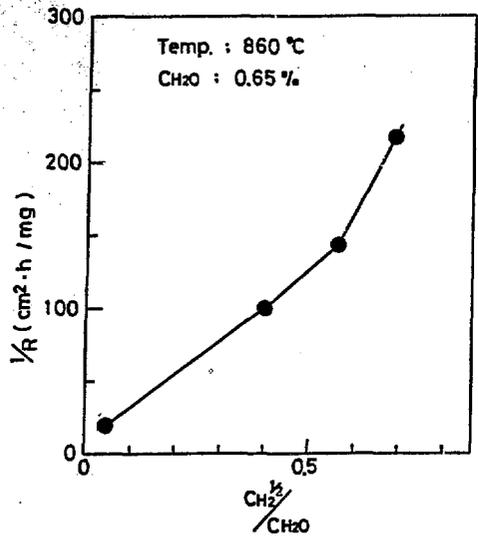


Fig. 14 Relationship between reciprocal rate and  $C_{H_2}^{1/2}/C_{H_2O}$ .  
(Graphite : IG-11, Temp. : 860 °C,  $C_{H_2O}$  : 0.65 %)

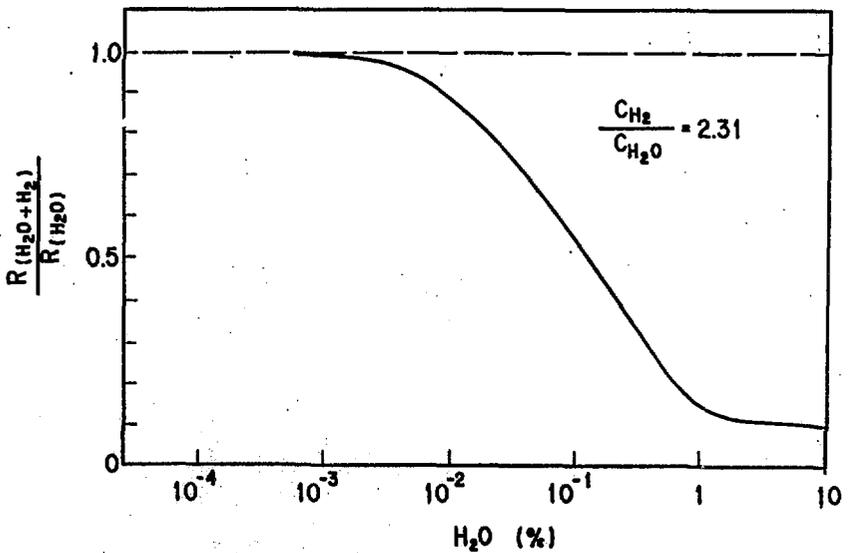


Fig. 15  $R(H_2O+H_2)/R(H_2O)$  at  $C_{H_2}/C_{H_2O} = 2.31$ , at 1000 °C as a function of concentration of water vapor.